

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—181855

⑤ Int. Cl.³
C 23 C 1/08
1/02

識別記号

庁内整理番号
6926—4K
6926—4K

④ 公開 昭和58年(1983)10月24日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ アルミニウムベース複合溶融めつき鋼板の製造方法

⑮ 特 願 昭57—62828

⑯ 出 願 昭57(1982)4月15日

⑰ 発 明 者 伊藤武彦
大阪市此花区桜島2丁目1番17
1号日新製鋼株式会社阪神製造
所内

⑱ 発 明 者 片山喜一郎
大阪市此花区桜島2丁目1番17
1号日新製鋼株式会社阪神製造
所内

⑲ 発 明 者 井田文博
大阪市此花区桜島2丁目1番17
1号日新製鋼株式会社阪神製造
所内

⑳ 発 明 者 美谷頼政
大阪市此花区桜島2丁目1番17
1号日新製鋼株式会社阪神製造
所内

㉑ 出 願 人 日新製鋼株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目4
番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 進藤満

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムベース複合溶融めつき鋼板の製造方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼板を前処理した後めつき浴に浸漬してめつきし、その後付着量の制御を行う溶融めつき鋼板の製造方法において、前記めつき浴として、Znを1%超30%以下、Siを1%超12%以下含有するAlベースのAl—Zn合金浴にMg、Mn、Crおよびミッシュメタルのうちの1種または2種以上をMg 0.01~1.0%、Mn 0.01~0.5%、Cr 0.01~0.5%、ミッシュメタル 0.01~2.0%添加した浴を用いることを特徴とするアルミニウムベース溶融めつき鋼板の製造方法。

(2) 付着量を30 g/m² (片面) 以下に制御することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のアルミニウムベース複合溶融めつき鋼板の製造方法。

(3) 鋼板を前処理した後めつき浴に浸漬してめつきし、その後付着量の制御を行う溶融めつき鋼板の製造方法において、前記めつき浴として、Znを1%超30%以下、Siを1%超12%以下含有するAlベースのAl—Zn合金浴にMg、Mn、Crおよびミッシュメタルのうちの1種または2種以上をMg 0.01~1.0%、Mn 0.01~0.5%、Cr 0.01~0.5%、ミッシュメタル 0.01~2.0%添加するとともにさらにSbを0.01~0.5%添加した浴を用いることを特徴とするアルミニウムベース溶融めつき鋼板の製造方法。

(4) 付着量を30 g/m² (片面) 以下に制御することを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載のアルミニウムベース複合溶融めつき鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鋼板に前処理を施した後めつき浴に浸漬して溶融めつきし、その後付着量の制御を行う溶融めつき鋼板の製造方法において、アルミニウ

ムベースの合金浴を用いて耐食性、耐湿食性および化成処理に優れた製品を得る方法に関する。

従来より使用されている溶融アルミニウムめつき鋼板の大部分はAl浴に合金層抑制用のSiを添加して浴温650℃以上でめつきしたものである。この溶融アルミニウムめつき鋼板は溶融亜鉛めつき鋼板やZn-Al合金溶融めつき鋼板に比べて耐食性、耐熱性がとくに優れているため、これらの特性をとくに必要とする屋根や壁などの建材、家電製品の部材あるいは自動車部材などに広く使用されている。

しかし溶融アルミニウムめつき鋼板の場合、Si添加による合金層抑制は不十分であるためめつき層と鋼素地との界面には硬くて脆いFe-Al系合金が生成しており、絞り加工などの厳しい加工に耐えられるだけの加工性は有していない。また耐食性に関してもカソード防食作用がないため、加工によりめつき層にクラックが生じたり、めつきの際ピンホールが発生すると容易に赤錆が発生するという欠点がある。

また表面処理鋼板の場合化成処理性に優れ、しかも高耐食性で、かつ片面30g/m²以下の薄目付にしてもピンホールのないものが要求されている。

本発明者らは上述の欠点の解消およびこれらの要求に対処するため、種々検討を重ねた結果、Znを1%超30%以下、Siを1%超12%以下含有するAlベースのAl-Zn合金浴にMg、Mn、Crおよびミッシュメタルのうちの1種または2種以上をMg 0.01~1.0%、Mn 0.01~0.5%、Cr 0.01~0.5%、ミッシュメタル0.01~2.0%添加した浴、またはこの浴にSbを0.01~0.5%添加した浴を用いればよいことを知見した。

以下本発明のめつき浴組成限定理由を述べる。

(1) Zn

ZnはSiとの共存によつてめつき温度を低下させてFe-Al合金層の発達を抑制するとともに、カソード防食作用により加工部の耐食性を向上させ、さらに薄目付でもピンホールが発生しないようにするもので、その効果を得るためには1%より多くの添加を必要とする。しかし

一方このような欠点のない製品を得る方法として、Al浴にZn 5~25%、Si 3~12%添加したAlベース合金浴でめつきする方法が知られている(特公昭46-4045号)。この方法は前記溶融アルミニウムめつき鋼板の製造法に比べ作業性はよく、また得られる製品も改善され、めつき層の曲げ加工性および曲げ加工部の耐食性などは向上している。しかしClイオン雰囲気中ではめつき層の孔食進行が激しく、塩害を受ける自動車下廻り部材などに使用するには問題があつた。

本発明は上述のような欠点がなく、しかもAlベース溶融めつき鋼板の多様化の一環として近年要求の強い自動車マフラー用耐湿食性素材、アルコール系燃料タンク用適正素材、あるいは高耐食性表面処理鋼板用素材にも適合できる溶融めつき鋼板の製造方法を提供するものである。

自動車マフラーは温度差の大きい湿乾サイクルがくり返され、またアルコール系燃料は水分を含んでいるため素材としては耐食性、耐熱性のほかに耐湿食性に優れたものが要求されている。

30%を越えるとめつき層の結晶は初晶 α -Al相の領域が少なくなつて β -Zn相との共析組織となり、Alめつきの特性が損なわれる。このためZnは1%超30%以下とした。

(2) Si

めつき層のFe-Al合金層の発達を抑制するために添加するのであるが、その効果は1%以下の場合認められない。しかし12%を越えるとめつき浴温が高い場合に添加量を増大させても合金層抑制効果は大きくならず、またAl-Si共晶組織の生成が著しくなつてめつき層の品質特性が低下する。このためSiは1%超12%以下とした。

(3) Mg

Mgはめつき層凝固の際 β -Zn相近傍に晶出して α -Al相と β -Zn相との接触腐食を抑制し、孔食の進行を遅滞させるとともに、めつき層表面に安定したMg酸化皮膜を形成してめつき層を保護し、耐食性を向上させる。しかしMgによりこのような効果が得られるのはMgを0.01

%以上添加した場合であつて、0.01%未満では不十分である。

一方添加量が10%を超えると浴表面で容易に酸化されて多量にドロス化し、Mg歩留低減によるコスト上昇を招くとともに、浴組成の変動が大きくなつて浴組成管理が困難となる。また外観的にもめつき層表面にシワが形成されたり、黒色化したMg酸化物が生成される。さらにめつき層中にはMg-Si金属間化合物が形成され耐食性、加工性が低下する。このためMgは0.01~10%とした。

(4) Mn および Cr

Mn、CrはAl合金の耐食性を向上させるが、Zn共存下ではその効果が低減する。このためZn1%超30%以下の共存下で耐食性を向上させようとする場合にはMn、Crとも各0.01%以上必要であつた。一方Mn、Crとも各0.5%を超えて添加すると製品外観が悪くなり、かつめつき上浴温も上昇させねばならないので作業性の低下を招き、合金層の発達をも促進すること

ものである。

Sbによる化成処理性向上は0.01%以上の場合に認められ、添加量の増加により向上するが、逆に耐食性が劣化し、0.5%を超えるとMgやMnなどを複合添加しても耐食性の向上は期待できない。またこれとともにめつき浴表面でSbはドロス化し、歩留低下による浴組成の変動も激しくなつて浴管理が困難となる。従つてSbは0.01~0.5%とした。

本発明は上述のような浴を用いて公知のめつき工程によりめつきする。すなわち銅板を前処理して銅板表面を溶解めつきに適する表面状態にし、その後浴に浸漬してめつきする。

本発明の場合、浴成分との関係において、特に限定されない。

めつきの際の浴温はZnが多いとき低く、少い時高くし約620℃~670℃の範囲にする。

めつき後は付着量の調整を行う。この付着量の調整は通常気体絞り法によるのか品質上好ましく、本発明の場合現行の気体絞り法に30g/m²(片面)

になる。このためMn、Crとも各0.01~0.5%とした。

(5) ミンシュメタル

ミンシュメタルはα-Al結晶粒内に均一に分散し、しかも結晶粒を微細化するため耐食性、曲げ加工性を向上させる。また薄目付製品のピンホール発生を抑制したり、Mgとの複合添加により耐食性を大幅に向上させる効果もある。この有効添加量は0.01%以上であるが、2.0%を超えて添加してもめつき浴表面でドロス化し、有効歩留が低下してコスト上昇を招くとともに浴組成の管理が困難となる。このため上限は2.0%とした。

(6) Sb

Sbは化成処理性(クロメート処理性、塗装前処理性など)を向上させ、塗装した場合の塗膜フクレを防止する。しかしSbは単独添加では孔食を促進し、耐食性を低下させるので、本発明においてはMgやMnなどの耐食性向上元素と複合添加により化成処理性を向上させようとする

以下の薄目付に調整できる。

付着量調整後の外観調整はエアー冷却によりレギュラースパングルにしてもよく、水滴噴霧により急冷してミニマイズドスパングルにしてもよい。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例1

1. 供試材

0.6mm厚×150mm巾の未焼鈍リムド銅帯

2. めつき条件

① めつき前焼鈍

無酸化炉	焼鈍還元炉	調整冷却(℃)
1200~1000	900~700	700~600

② 雰囲気ガス AXガス(H₂75%、N₂25%)

③ めつき温度

Zn(%)	30~15	15~5	0(Alめつき)
めつき温度(℃)	620±10	640±10	670±10

④ ラインスピード 40~60 m/min

⑤ 付着量の調整

燃焼排ガスをを用いた気体校り法

⑥めつき後の冷却 放 冷

3. 後処理

①クロメート処理、オイリング処理…無

②調質圧延…無

4. 試験方法

4.1 加工性

①密着性…密着曲げおよび衝撃テスト(20
ポンドインチ)後のセロテープ剥
離法。②曲げ加工性…密着曲げ部のクラックの発生状
況をルーベ(X50~100)
にて観察。

判定基準

小…微小なクラックあり。

中…粗大なクラックあり。

大…粗大なクラックとめつき層の浮上りあり。

4.2 耐食性

①塩水噴霧試験(JIS・Z-2371に準
ずる。)

(M)評価

赤錆の発生率

4.3 耐熱性

400℃雰囲気中で1000時間加熱後の
表面外観の変化とめつき層中の合金層の生
成状態を断面組織にて観察

判定基準

	表面の変色	めつき層の合金化
◎	変化なし	合金化なし
○	光沢低下、変色なし	一部合金化あり
△	30%未満変色	合金化50%以上
×	全面変色	全面合金化

表1に本発明により製造した製品(本発明製品
という)と従来製品の品質特性を対組成とともに
示す。

(I)赤錆発生開始時間と2000時間後の外
観変化

(II)10日後の腐食減量

②カソード防食(犠牲防食)性

Fe(黒地鋼)とめつき層とのカップリン
グにより、濃炭電池を形成して、電位を測
定する。

(I)腐食液…(a)水道水

…(b)1/6000 M NaCl (PH=5.8)

(II)浸漬時間…48時間

③マフラー侵食性

(I)腐食液

 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{SO}_4 + \text{NH}_3 + \text{水}$

(II)方法

50℃の腐食液中に30秒間浸漬し、
その後80℃の雰囲気中で20分間乾燥
する操作40回を1サイクルとし、この
サイクルをくり返す。

(III)供試材の加工

平坦部、21折り曲げ加工部

表1 めつき鋼板の諸特性

区分	Al	めつき溶組成(%)			片面の付着量 (g/m ²)	合金層の厚さ (μ)	密着性 (0.5μ以下)	密着面積 (%)	耐食性(塩水噴霧)			カソード防食(犠牲防食)		浸食性		耐熱性 400℃ 1000時間
		Zn	Si	Mg					赤錆発生 時間 (Hr)	2000後の 赤錆 (Hr、%)	10日後の 腐食減量 (g/m ²)	水浸水	1/6000 M NaCl	60サイクル 平坦部 赤錆	13サイクル 加工部赤錆 (%)	
本 発 明	1	30	4.2	0.08	51	21	良	小	800	40	6.9	有	有	0	10	◎~○
	2	30	4.1	0.30	55	1.8	良	小	1200	20	4.7	有	有	0	1	◎
	3	30	4.3	0.65	60	1.7	良	小	2000	0	3.6	有	有	0	0	◎
	4	15	5.4	0.12	52	1.9	良	小	1000	20	5.9	有	有	0	5	◎
	5	15	5.2	0.30	54	2.1	良	小	1800	5	4.8	有	有	0	0	◎
	6	15	5.5	0.50	60	2.5	良	小	2000	0	3.2	有	有	0	0	◎
	7	5	5.9	0.07	54	3.0	良	小~中	1000	15	5.3	有	有	0	5	◎
	8	5	6.0	0.31	57	3.0	良	小~中	2000	0	3.1	有	有	0	5	◎
	9	5	5.8	0.51	53	2.8	良	小~中	2000	0	2.9	有	有	0	1	◎
比 較 例	10	50	3.0	無	54	1.5	良	小	850	80以上	7.0	有	有	5	20	×
	11	30	4.2	無	51	2.0	良	小	650	80以上	11.5	有	有	5~10	40	○
	12	15	5.4	無	49	2.0	良	小	700	80以上	11.2	有	有	5	50	◎~○
	13	無	8.0	無	60	5.0	良	中	850	40	7.1	無	無	1~5	80	◎

表1に示した各特性を検討すると次のようになる。

(1) 加工性

本発明製品の加工性はAl-Zn-Si合金の溶融めつき鋼板とはほぼ同等で、溶融アルミニウムめつき鋼板よりは合金層が薄く加工性がよい。また本発明の範囲内でのMg添加では加工性に影響を与えない。

(2) 耐食性

① 塩水噴霧試験

Mgを添加した本発明製品の赤錆発生時間および発生速度は遅く、Mgを0.3%以上添加したもの(Al5)はMg無添加で同量のZnを含有するもの(Al12)の2~3倍となっている。この傾向は腐食減量においても同様で、すぐれた耐食性を有していることがわかる。これはMg添加によりAlベース合金めつき鋼板の致命的欠陥である孔食が抑制されるためと考えられる。

表2はMg以外のMn、Cr、ミツシユメタルおよ

びSbを添加した場合の耐食性を示したものである。

表2 添加元素の影響

区分	浴組成(%)						片面の 付着量 (g/m ²)	2000Hr後の赤錆(%) (塩水噴霧)
	Zn	Si	Mg	Mn	Cr	Sb		
4	14	5.2	0.4	—	—	—	60	0
	15	5.4	—	0.4	—	—	65	0
	16	5.6	—	—	0.3	—	62	0
	17	5.5	0.3	—	—	0.1	58	0
5	18	5.3	—	—	—	—	52	1~5
	19	5.6	0.3	—	0.2	—	60	0
比較例	20	5.4	—	—	—	0.2	55	70
	21	5.3	—	—	—	—	60	60~70

本発明製品はZnを多く含有しているのにもかかわらず溶融アルミニウム鋼板並みの耐熱性を有している。このように耐熱性が向上するのはMgを添加しない場合(No11、No12)に比べ耐熱性が向上している点、およびMg添加量が少いと耐熱性の向上は小さい(No1)が増大させると向上する(No2)点よりしてMgがFe-Znの相互拡散を抑制するものと考えられる。

実施例2

実施例1同様の前処理、めつき条件で本発明の浴を用い、片面付着量が30 g/m²以下になるよう気体絞り条件を設定して薄目付製品の製造を行った。付着量調整後の処理は次の条件で行った。

① めつき後の冷却

① エアー冷却(エアーク圧力3.0 kg/cm²)

② エアークス方式の水冷

(エアーク圧力3.0 kg/cm²、水圧力3.0 kg/cm²)

② 調質圧延

ダルのスキンプラス 伸び率1.0 ± 0.2 %

Mg添加の場合と同様、Al-Zn-Si浴にMn、Crおよびミツシユメタルを単独添加すると耐食性は向上する。しかしミツシユメタルは他の元素に比べて若干劣る。このことよりミツシユメタルの場合Mgと複合添加するのが好ましい。

Sbは比較に示すように添加するとかえって耐食性を劣化させる。従つてSbはMg、Mn、Crおよびミツシユメタルと複合添加することを要する。

② カソード防食性(犠牲防食性)

Mg添加によりZnのカソード防食性は損なわれず、NaCl水溶液中でもカソード防食性を有している。

③ 湿食性

自動車マフラーの結露水による腐食を想定した湿食試験では加工部の赤錆発生率が従来製品に比べると著しく少く、優れた耐湿食性を有している。

④ 耐熱性

③ クロム酸処理

(I) 処理液…アロジン #1000

(II) 処理条件…65℃、2秒浸漬

④ 試験方法

(I) 耐食性…塩水噴霧試験による赤錆発生と時間との対応

(II) ビンホールテスト…湿潤試験(70℃、98%RH)

1000時間後の点状赤錆の有無

表3はこの試験結果を示すもので、化成処理性はMg添加によつても向上するが、Sbを添加するとさらに向上している。

またビンホールはZnが低い場合、またはMnの単独添加の場合に発生しやすい。しかし後者の場合はミツシユメタルとの複合添加によりビンホールの発生は抑制できる。

表 3 薄目付製品の諸特性

区分	厚み	めつき溶組成 (%)							片面の 付着量 (g/m ²)	めつき 溶媒の 冷却	スパンクル の有無	鋼質 圧延率 (%)	クロム酸の 皮膜量 (mg/m ²)	耐食性 赤錆発生時間 (Hr)	ピンホールの有無 (点状赤錆の数)
		Zn	Bi	Mg	Mn	Cr	Sb	ミツシ ノタル							
本	22	2.0	5.3	0.3	—	—	—	—	2.0	エア	有	1.0	1.9	800	無
	23	2.0	5.3	0.3	—	—	—	—	2.1	水	無	1.0	2.0	800	無
	24	2.0	5.4	0.6	—	—	—	—	2.3	水	無	0.8	2.1	1200	無
	25	2.0	5.0	—	0.2	—	—	—	2.2	エア	有	1.2	1.5	600	有 (2)
	26	2.0	5.2	—	—	0.3	—	—	2.4	エア	有	1.2	1.7	650	有 (2)
	27	2.0	5.1	—	—	—	—	0.5	2.4	エア	有	1.2	1.5	600	無
	28	2.0	5.3	0.2	—	—	0.2	—	2.2	エア	有	1.2	2.7	800	無
	29	2.0	5.4	0.1	—	—	0.5	—	2.4	水	無	0.8	3.2	750	無
	30	2.0	5.5	0.4	—	—	—	0.2	2.0	エア	有	1.0	1.8	1000	無
	31	2.0	5.5	—	0.3	—	—	0.3	1.7	水	無	1.0	1.6	700	無
明	32	2.0	5.4	0.3	—	0.3	—	—	2.0	水	無	0.8	2.0	800	無
	33	5	6.0	0.4	—	—	—	—	1.7	エア	有	1.2	2.1	1000	無
	34	5	6.1	0.4	—	—	—	—	1.8	水	無	0.8	2.0	1000	無
	35	5	5.8	—	0.3	—	—	—	1.9	エア	有	1.0	2.0	650	有 (3)
	36	5	6.0	0.2	—	—	—	0.1	2.0	エア	有	1.0	1.9	800	無
	37	5	5.9	0.5	—	—	0.1	—	2.4	エア	有	1.0	2.4	1000	有 (1)
	38	5	6.0	0.1	—	—	0.3	—	2.1	エア	有	1.0	3.0	700	無
比較 例	39	2.0	5.2	—	—	—	—	—	2.3	エア	有	1.0	1.9	400	有 (1)
	40	5	6.2	—	—	—	—	—	2.0	エア	有	1.0	1.7	450	有 (4~5)
	41	—	6.0	—	—	—	—	—	2.0	エア	有	1.0	1.8	500	有 (4~5)

以上の如く、本発明により製造した製品は塩水
雰囲気に対して優れた耐孔食性を有しているので、
耐塩害用の自動車下廻り部材に使用できる。

また加工性にも優れ、かつ加工部の耐食性、耐
腐食にも優れ、耐熱性も有していることから自動
車マフラー、アルコール系燃料タンクに使用でき
る。

さらにSbを添加したものは化成処理性が向上し、
しかも薄目付にしてもピンホールの発生がないこ
とからめつき層の耐食性と相俟つて高耐食性表面
処理鋼板用素材にも使用できる。

第1頁の続き

⑦発 明 者 三吉泰史

大阪市此花区桜島2丁目1番17
1号日新製鋼株式会社阪神製造
所内

特許出願人

日新製鋼株式会社

代 理 人

進 藤 満

PTO 04-5095

CY=JA DATE=19831024 KIND=A
PN=58-181855

METHOD FOR MANUFACTURING ALUMINUM-BASED COMPOSITE
HOT-DIPPED STEEL SHEET
[Aruminium Besu Fukugo Yoyu Mekki Koban No Seizo Hoho]

Takehiko Ito, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C.

August 2004

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19): JP
DOCUMENT NUMBER	(11): 58181855
DOCUMENT KIND	(12): A
	(13): PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43): 19831024
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 57062828
APPLICATION DATE	(22): 19820415
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C23C 1/08, 1/02
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTORS	(72): ITO, TAKEHIKO; KATAYAMA, KIICHIRO; IDA, FUMIHIRO; MITANI, YORIMASA; MIYOSHI, YASUSHI
APPLICANT	(71): NISSHIN STEEL CO., LTD.
TITLE	(54): METHOD FOR MANUFACTURING ALUMINUM-BASED COMPOSITE HOT-DIPPED STEEL SHEET
FOREIGN TITLE	[54A]: Aruminium Besu Fukugo Yoyu Mekki Koban No Seizo Hoho

1. Title

METHOD FOR MANUFACTURING ALUMINUM-BASED COMPOSITE HOT-DIPPED STEEL
SHEET

2. Claims

(1) A method for manufacturing aluminum-based composite hot-dipped steel sheet comprising a step of dipping pretreated steel sheet in a plating bath, thereby plating it, and a subsequent step of controlling the adhesion quantity,

said method employing, as the aforesaid plating bath, a bath that is prepared by adding, to an Al-based Al-Zn alloy bath containing Zn in a quantity of more than 1% but 30% or less and Si in a quantity of more than 1% but 12% or less, one or more elements selected from Mg, Mn, Cr, and Misch metal in the following quantities: Mg, 0.01 to 1.0%; Mn, 0.01 to 0.5%; CR, 0.01 to 0.5%, and Misch metal, 0.01 to 2.0%.

(2) The method for manufacturing aluminum-based composite hot-dipped steel sheet according to Claim 1, in which the adhesion quantity is adjusted to 30 g/m² or less (one side).

(3) A method for manufacturing aluminum-based composite hot-dipped steel sheet comprising a step of dipping pretreated steel sheet in a plating bath, thereby plating it, and a subsequent step of controlling the adhesion quantity,

* Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

said method employing, as the aforesaid plating bath, a bath that is prepared by adding, to an Al-based Al-Zn alloy bath containing Zn in a quantity of more than 1% but 30% or less and Si in a quantity of more than 1% but 12% or less, one or more elements selected from Mg, Mn, Cr, and Misch metal in the following quantities: Mg, 0.01 to 1.0%; Mn, 0.01 to 0.5%; Cr, 0.01 to 0.5%, and Misch metal, 0.01 to 2.0%, and by further adding Sb in a quantity of 0.01 to 0.5%.

(2) The method for manufacturing aluminum-based composite hot-dipped steel sheet according to Claim 3, in which the adhesion quantity is adjusted to 30 g/m² or less (one side).

3. Detailed Description of the Invention

The present invention pertains to a hot-dipped sheet production method that dips pretreated steel sheet in a plating bath, thereby plating it, and subsequently adjusts the adhesion quantity, said method employing an aluminum-based alloy bath to obtain products /274 having excellent corrosion resistance and wet corrosion resistance as well as an excellent chemical-conversion-coating property.

Most of the conventional aluminum hot-dipped steel sheets are products that are plated in an Al bath containing Si, which is added for the purpose of inhibiting the formation of an alloy layer, at a bath temperature of 650°C or higher. Because these aluminum hot-dipped steel sheets are excellent particularly in corrosion resistance and heat resistance when compared with zinc hot-dipped steel sheets or Zn-

Al alloy hot-dipped steel sheets, they are widely used for building materials, such as roofs, walls, etc., components of household electrical appliances, automotive components, and the like that especially require the aforesaid characteristics.

However, since the addition of Si does not inhibit the formation of an alloy layer sufficiently in aluminum hot-dipped steel sheets,, a hard and brittle Fe-Al alloy is formed at the interface of the plated layer and steel substrate, and the resulting sheets do not have enough processability to bear harsh processes, such as drawing, etc. Furthermore, with respect to corrosion resistance, because they do not have cathodic-corrosion resistance, they have the shortcoming of forming red rust easily if sheet processing causes cracks in the plated layer or if pinholes are formed in the plating process.

Meanwhile, as a method for obtaining products without these shortcomings, the method that conducts plating in an Al-based alloy bath prepared by adding 5 to 25% Zn and 3 to 12% Si to an Al bath is known (JP-B-S46-004045). Compared with the aforesaid production method of aluminum hot-dipped steel sheets, this method has better operability and also yields improved products, which have improved bending workability of the plated layer, corrosion resistance of a bent section, and so forth. In a Cl ion ambience, however, pitting corrosion of the plated layer progresses rapidly; therefore, it is problematic to use the resulting products of this method for

components around the bottom of an automobile, which are susceptible to salt damage.

The present invention intends to provide a hot-dipped steel sheet production method that does not present the aforesaid shortcomings and that, as a part of diversification of Al-based hot-dipped steel sheet applications, can be used for production of wet-corrosion-resistant materials for automotive muffler use, which have been in high demand in recent years, materials suitable for alcohol-based fuel tanks, or materials for high-anticorrosion surface-finish steel sheets.

Automotive mufflers experience repeated wet and dry cycles having large temperature differences, and alcohol-based fuels contain moisture; therefore, the materials must have excellent wet corrosion resistance in addition to corrosion resistance and heat resistance.

With respect to the surface-finish steel sheets, they are required to have an excellent chemical-conversion-coating property and also corrosion resistance, and they are also required not to form pinholes even with a light coating weight of 30 g/m² or less per side.

In order to solve the shortcomings described in the foregoing and to meet these demands, the present inventors researched extensively and, as a result, learned that the objective could be achieved by the use of a bath that was prepared by adding, to an Al-based Al-Zn alloy bath containing Zn in a quantity of more than 1% but 30% or less and Si in a quantity of more than 1% but 12% or less, one or more elements

selected from Mg, Mn, Cr, and Misch metal in the following quantities: Mg, 0.01 to 1.0%; Mn, 0.01 to 0.5%; Cr, 0.01 to 0.5%, and Misch metal, 0.01 to 2.0%, or by the use of this bath to which is further added Sb in a quantity of 0.01 to 0.5%.

The following explains the reasons for the plating-bath compositional limits set in the present invention.

(1) Zn

Zn, together with Si, exhibits the function of decreasing the plating temperature, thereby inhibiting the development of an Fe-Al alloy layer, and it also has cathodic-corrosion resistance, thus improving the corrosion resistance of a processed section and also preventing the formation of pinholes even with a light coating weight. To obtain these effects, it must be added in a quantity of more than 1%. However, if the addition quantity exceeds 30%, the crystal structure of the plated layer has a decreased α -Al initial crystallization phase and becomes a eutectoid structure comprised of the aforesaid phase and the β -Zn phase, thereby affecting the characteristics of Al plating. For this reason, the addition quantity of Zn is set to more than 1% but 30% or less.

(2) Si

Si is added to inhibit the development of a Fe-Al alloy layer in the plated layer, but this effect cannot be obtained if the addition quantity is 1% or less. However, if the quantity exceeds 12%,

increasing the addition quantity does not increase the alloy-layer inhibition effect when the plating bath temperature is high, and the formation of the Al-Si eutectoid structure becomes extensive, thereby deteriorating the quality characteristics of the plated layer. For these reasons, the addition quantity of Si is set to more than 1% but 12% or less.

(3) Mg

Mg crystallizes in the vicinity of the β -Zn phase during the solidification of the plated layer and inhibits contact corrosion brought about by the α -Al phase and the β -Zn phase, thereby delaying pitting corrosion, and it also forms a stable Mg oxide film on the surface of the plated layer and protects the plated layer, thereby further improving corrosion resistance. However, these effects of Mg can be obtained when it is added in a quantity of 0.01% or more, and /275 less than 0.01% is not enough.

On the other hand, if the addition quantity exceeds 1.0%, Mg is readily oxidized at the surface of the bath and forms a large quantity of dross, thereby reducing the Mg yield rate, which, in turn, causes cost increase, and also thereby significantly changing the bath composition, which makes the bath-composition control difficult. Furthermore, with respect to appearance, the plated layer shows wrinkles or blackened Mg oxides formed on its surface. In addition, an Mg-Si intermetallic compound is formed inside the plated layer,

thereby deteriorating corrosion resistance and workability. For these reasons, the addition quantity of Mg is set to a range of 0.01 to 1.0%.

(4) Mn and Cr

Mn and Cr improve the corrosion resistance of Al alloys, but this effect decreases in the co-presence of Zn. Therefore, to improve corrosion resistance in the co-presence of Zn in a quantity that is more than 1% but 30% or less, the addition of 0.01% or more is necessary for both Mn and Cr. On the other hand, the addition of more than 0.5% of Mn or Cr causes the product appearance to deteriorate and also necessitates the increase of the bath temperature for the sake of better plating, thereby decreasing operability and also promoting the development of an alloy layer. For these reasons, the addition quantities of Mn and Cr are both set to 0.01 to 0.5%.

(5) Misch Metal

Because Misch metal uniformly disperses among the α -Al crystal grains and also makes the crystal grains finer, it improves corrosion resistance and bending workability. In addition, it has the effect of inhibiting pinhole formation in thinly coated products or of dramatically improving corrosion resistance by a combined use with Mg. Its effective addition quantity is 0.01% or more, but adding it in an excess of 2.0% causes a formation of dross at the surface of the plating bath and decreases the effective yield rate, thereby causing

cost increase and also thereby making the bath-composition control difficult. For these reasons, the upper limit is set to 2.0%.

(6) Sb

Sb improves the chemical-conversion-coating properties (for example, chromate filming property, precoating processability, etc.) and prevents the coated film from blistering. However, if Sb is added alone, it promotes pitting corrosion and decreases corrosion resistance; therefore, the present invention adds Sb in combination with anticorrosion-improving elements, such as Mg, Mn, etc., for the purpose of improving the chemical-conversion-coating properties.

Sb improves the chemical-conversion-coating properties when added in a quantity of 0.01% or more, and this effect improves as the addition quantity increases, but corrosion resistance deteriorates. When the addition quantity exceeds 0.5%, further improvement of corrosion resistance cannot be expected even if Mg, Mn, etc., are used together with Sb. Furthermore, Sb forms dross at the surface of the plating bath, and the bath-composition change caused by a yield-rate drop also becomes extensive, thus making the bath control difficult. For these reasons, the addition quantity of Sb is set to 0.01 to 0.5%.

The present invention carries out plating with the aforesaid bath according to a known plating process. That is, a steel sheet is pretreated so as to make the surface condition of the steel sheet

suitable for hot dipping, and the sheet is subsequently dipped in this bath for plating.

In the case of the present invention, the process is not limited in any specific way in relation to the bath composition.

The bath temperature for the plating is decreased if the quantity of Zn is large and increased if it is small, within the range of approximately 620°C to 670°C.

After the plating, the adhesion quantity is adjusted. It is, generally speaking, preferable to carry out the adjustment of the adhesion quantity by a gas restriction method [as transliterated] from the viewpoint of quality. In the case of the present invention, a conventional gas restriction method can be used to adjust the coating weight to a lightweight of 30 g/m² (one side) or less.

As for the appearance adjustment conducted after the adjustment of the adhesion quantity, the surface may be given a regular spangle finish with air cooling or a minimized spangle finish by sudden cooling with water-droplet spraying.

The following explains the present invention, referring to working examples.

Working Example 1

1. Sample material

0.6 mm thick x 150 mm wide unannealed rimmed steel

2. Plating conditions

(1) Pre-plating Annealing

Non-oxidizing furnace	Annealing/Reducing Furnace	Adjustment Cooling (°C)
1200-1000	900-700	700-600

(2) Ambient gas AX gas (H₂: 75%, N₂: 25%)

(3) Plating temperature

Zn (%)	30-15	15-5	0 (Al plating)
Plating Temperature (°C)	620±10	640±10	670±10

(4) Line speed 40 to 60 m/min.

(5) Adjustment of Adhesion Quantity

A gas restriction method that used exhaust gas

/276

(6) Cooling after plating

Left standing to cool

3. Post-processing

(1) Chromate filming, oiling ... none

(2) Temper rolling ... none

4. Test Methods

4.1 Workability

(1) Adhesion ... Cellulose tape-peeling technique that was conducted after OT-bending and impact tests (20 pounds/inch)

(2) Bending workability ... Formation of cracks at an OT-bended section was observed with a loupe (X50 to 100)

Evaluation Criteria

Small ... Minute cracks

Medium ... Coarse cracks

Large ... Coarse cracks and blistering of the plated layer

4.2 Corrosion Resistance

(1) Salt water spray test (in accordance with JIS Z-2371)

(I) Start time of Red rust formation and appearance change
after 2000 hours

(II) Corrosion loss after 10 days

(2) Cathodic corrosion resistance (sacrificial protection)

A concentration cell was formed by the coupling of Fe (substrate steel) and the plated layer, and its potential was measured.

(I) Corrosive liquid ... (a) tap water

(b) 1/6000 M NaCl (PH=5.8)

(II) Immersion time ... 48 hours

(3) Muffler Wet Corrosion

(I) Corrosive liquid

$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{SO}_4 + \text{NH}_2 + \text{water}$

(II) Method

A test sample was immersed in the 50 °C corrosive liquid for 30 seconds, after which the test sample was dried for 20 minutes in an 80 °C atmosphere. This procedure was repeated 40 times to make up one cycle, and this cycle was repeated a given number of times.

(III) Processing of test sample

Flat section, 2t bent section

(IV) Evaluation

Incidence rate of red rust

4.3 Heat Resistance

After a test sample was heated in a 400 °C atmosphere for 1000 hours, change in the surface appearance and the formation of an alloy layer inside the plated layer were observed in a cross-section of the sample.

	Surface Change	Formation of Alloy in Plated Layer
⊙	No change	No alloy formation
○	Decreased luster, No color change	Partial alloy formation
△	Less than 30% color change	50% or more alloy formation
X	Color change of the entire surface	Alloy formation on the entire surface

Table 1 shows the quality characteristics of products produced according to the present invention (referred to as the invention products) and those of conventional products, together with the bath compositions.

TABLE 1 VARIOUS CHARACTERISTICS OF PLATED STEEL SHEET

/277

(a) 区分	(d) ねつき形組成 (多)			(e) 片面の付着量 (g/cm ²)	(f) 合金層の厚さ (μ)	(g) 密着性 (0.5mm 厚さの試験片の面積 (cm ²))	(h) 試験片の形状 (mm)	(i) 耐食性 (塩水噴霧)		(j) 耐食性 (塩水噴霧)		(k) 耐食性 (塩水噴霧)		(l) 耐食性 (400°C 1000 時間)
	Zn	Sn	Ag					試験時間 (hr)	試験温度 (°C)	試験時間 (hr)	試験温度 (°C)	試験時間 (hr)	試験温度 (°C)	
1	30	42	0.08	51	21	21	小 (u)	800	40	69	有 (x)	有 (x)	有 (x)	○~○
2	30	41	0.30	55	1.8	1.8	〃	1200	20	47	〃	〃	〃	○
3	30	43	0.65	60	1.7	1.7	〃	2000	0	36	〃	〃	〃	○
4	15	54	0.12	52	1.9	1.9	〃	1000	20	59	〃	〃	〃	○
5	15	52	0.30	54	2.1	2.1	〃	1800	5	48	〃	〃	〃	○
6	15	55	0.50	60	2.5	2.5	〃	2000	0	32	〃	〃	〃	○
7	5	59	0.07	54	3.0	3.0	小~中 (v)	1000	15	53	〃	〃	〃	○
8	5	60	0.31	57	3.0	3.0	〃	2000	0	31	〃	〃	〃	○
9	5	58	0.51	53	2.8	2.8	〃	2000	0	29	〃	〃	〃	○
10	50	30	無 (s)	54	1.5	1.5	小 (u)	850	80 以上 (w)	7.0	〃	〃	〃	x
11	30	42	無 (s)	51	2.0	2.0	〃	650	80 以上 (w)	11.5	〃	〃	〃	○
12	15	54	無 (s)	49	2.0	2.0	〃	700	80 以上 (w)	11.2	〃	〃	〃	○~○
13	無 (s)	20	無 (s)	60	3.0	3.0	中	850	40	7.1	無 (s)	無 (s)	無 (s)	○

Key: a) classification; b) the present inventions; c) comparative examples; d) plating bath composition; e) adhesion quantity on one side; f) thickness of plated layer; g) adhesion (Ot bending, impact); h) condition of cracks after Ot bending; i) corrosion resistance (salt water spray); j) time to form red rust; k) red rust after 2000 hours; l) corrosion loss after 10 days; m) cathodic corrosion resistance (sacrificial corrosion resistance); n) tap water; o) wet corrosion resistance; p) red rust on flat section after 60 cycles; q) red rust on processed section after 13 cycles; r) heat resistance, 400 °C, 1000 hours; s) none; t) good; u) small; v) small-medium; w) or more; x) present.

The following can be learned from various characteristics shown in Table 1.

(1) Workability

The workability of the invention products were comparable to Al-Zn-Si alloy hot-dipped steel sheet, and their alloy layers were thinner than that of aluminum hot-dipped steel sheet, thus providing better workability to the invention products. When Mg was added within the range specified by the present invention, it had no adverse effect on workability.

(2) Corrosion Resistance

① Salt-water spray test

The invention products, to which Mg was added, were slow to start forming red rust and also slow in forming it. The product (No. 5) containing 0.3% or more Mg took 2 to 3 times longer than the product (No. 12) containing the same quantity of Zn but no Mg, and this tendency was also observed in corrosion loss. Thus, it can be seen that the invention products had excellent corrosion resistance. The reason for this seems that the addition of Mg inhibited pitting corrosion, which is a critical defect for Al-based alloy plated steel sheets.

Table 2 shows corrosion resistance that was achieved when the elements other than Mg, that is, Mn, Cr, Misch metal, and/or Sb, were added.

TABLE 2 EFFECTS OF ADDED ELEMENTS

/278

(a) 区分	(d) 浴組成 (%)							(f) 片面の付着量 (g/m ²)		2000 Hr 後の赤錆 (%) (g) (塩水噴霧)
	%	Zn	Si	Mg	Mn	Cr	Sb	(e) ミッシュメタル	(f) 片面の付着量 (g/m ²)	
(b) 本発明	14	15	5.2	0.4	—	—	—	—	60	0
	15	15	5.4	—	0.4	—	—	—	65	0
	16	15	5.6	—	—	0.3	—	—	62	0
	17	15	5.5	0.3	—	—	0.1	—	58	0
	18	15	5.3	—	—	—	—	0.2	52	1 ~ 5
	19	15	5.6	0.3	—	0.2	—	—	60	0
(c) 比較例	20	15	5.4	—	—	—	0.2	—	55	70
	21	15	5.3	—	—	—	—	—	60	60 ~ 70

Key: a) classification; b) the present invention; c) comparative example; d) bath composition; e) Misch metal; f) adhesion quantity on one side; g) red rust after 2000 hours (%) (salt water spray).

Similarly to the Mg addition, the addition of Mn, Cr, or Misch metal alone to an Al-Zn-Si bath improves corrosion resistance. Misch metal is, however, somewhat inferior to the other elements. Therefore, Misch metal is preferably used in combination with Mg.

As seen in the comparative examples, the addition of Sb rather deteriorates corrosion resistance. Therefore, Sb must be added in combination with Mg, Mn, Cr, or Misch metal.

② Cathodic corrosion resistance (sacrificial protection)

The cathodic corrosion resistance of Zn was not deteriorated by the addition of Mg, and it maintained cathodic corrosion resistance even in a NaCl aqueous solution.

③ Wet corrosion resistance

In the wet corrosion tests in which was simulated corrosion by dew condensation water on automotive mufflers, the red-rust incidence rate at a processed section was remarkably smaller than that of the conventional products, thus indicating that invention products had excellent wet corrosion resistance.

④ Heat resistance

The invention products, in spite of a large Zn content, had heat resistance comparable to that of aluminum hot-dipped steel sheet. Judging from the fact that the invention products had further improved heat resistance when compared with the products with no Mg addition (No. 11, No. 12) and the fact that the improvement of heat resistance was smaller when the addition quantity of Mg was smaller (No. 1), whereas it became larger when the addition quantity was increased (No.2), it is conjectured that heat resistance improved because Mg inhibited mutual diffusion between Fe and Zn.

Working Example 2

Products with light coating weight were prepared under the same preprocessing and plating conditions as in Working Example 1, using the baths prepared according to the present invention, and by setting the gas restriction conditions so as to set the adhesion quantity of one side to 30 g/m² or less. The treatments conducted after the

adhesion quantity was adjusted were carried out under the following conditions.

① Cooling after plating

- (a) Air cooling (air pressure: 3.0 kg/cm²)
- (b) Air-mix type water cooling (air pressure: 3.0 kg/cm², Water pressure: 3.0 kg/cm²)

② Temper rolling

Skin pass with dull surface finish Drawing rate: 1.0 ± 0.2%

③ Chromic acid treatment

- (I) Treatment solution ... Arozin #1000
- (II) Treatment conditions ... 65 °C, 2 second immersion

④ Test Methods

- (I) Corrosion resistance ... The relationship between the red-rust formation and time in salt-water spray tests
- (II) Pinhole test ... presence or absence of red-rust spots after 1000-hour humidity cabinet tests (70 °C, 98% RH)

Table 3 shows the results of these tests, and it can be seen that the addition of Mg improved the chemical-conversion-coating properties, but the addition of Sb improved them further.

Pinholes readily occurred when the quantity of Zn was small or when Mn was added alone. With the latter case, however, the pinhole formation can be inhibited by adding Mn in combination with Misch metal.

TABLE 3 VARIOUS CHARACTERISTICS OF PRODUCTS WITH LIGHT COATING WEIGHT/279

(a) 区分	(d) めっき浴組成 (多)							(e) メッシュ メタル	(f) 片側の 付着量 (g/m ²)	(g) めっき 直後の 冷却の 有無	(h) スパングル の有無	(i) 調質 圧延率 (多)	(j) クロム酸の 皮膜量 (mg/m ²)	(k) 耐食性 赤錆発生時間 (⁽¹⁾ Hr)	(m) ピンホールの有無 (点状赤錆の数)
	Zn	Al	Mg	Mn	Cr	Sb									
(b) 本	22	2.0	5.3	0.3	—	—	—	—	2.0	エア (n)	有 (p)	1.0	1.9	800	無 (q)
	23	2.0	5.3	0.3	—	—	—	—	2.1	水 (o)	無 (q)	1.0	2.0	800	無 (q)
	24	2.0	5.4	0.6	—	—	—	—	2.3	水 (o)	無 (q)	0.8	2.1	1200	無 (q)
	25	2.0	5.0	—	0.2	—	—	—	2.2	エア (n)	有 (p)	1.2	1.5	600	有 (2) (p)
	26	2.0	5.2	—	—	0.3	—	—	2.4	エア (n)	有 (p)	1.2	1.7	650	有 (2) (p)
	27	2.0	5.1	—	—	—	—	0.5	2.4	エア (n)	有 (p)	1.2	1.5	600	無 (q)
	28	2.0	5.3	0.2	—	—	0.2	—	2.2	エア (n)	有 (p)	1.2	2.7	800	無 (q)
	29	2.0	5.4	0.1	—	—	0.5	—	2.4	水	無 (q)	0.8	3.2	750	無 (q)
	30	2.0	5.5	0.4	—	—	—	0.2	2.0	エア (n)	有 (p)	1.0	1.8	1000	無 (q)
	31	2.0	5.5	—	0.3	—	—	0.3	1.7	水 (o)	無 (q)	1.0	1.6	700	無 (q)
(c) 明	32	2.0	5.4	0.3	—	0.3	—	—	2.0	水 (o)	無 (q)	0.8	2.0	800	無 (q)
	33	5	6.0	0.4	—	—	—	—	1.7	エア (n)	有 (p)	1.2	2.1	1000	無 (q)
	34	5	6.1	0.4	—	—	—	—	1.8	水 (o)	無 (q)	0.8	2.0	1000	無 (q)
	35	5	5.8	—	0.3	—	—	—	1.9	エア (n)	有 (p)	1.0	2.0	650	有 (3) (p)
	36	5	6.0	0.2	—	—	—	0.1	2.0	エア (n)	有 (p)	1.0	1.9	800	無 (q)
	37	5	5.9	0.5	—	—	0.1	—	2.4	エア (n)	有 (p)	1.0	2.4	1000	有 (1) (p)
	38	5	6.0	0.1	—	—	0.3	—	2.1	エア (n)	有 (p)	1.0	3.0	700	無 (q)
	39	2.0	5.2	—	—	—	—	—	2.3	エア (n)	有 (p)	1.0	1.9	400	有 (1) (p)
(c) 比	40	5	6.2	—	—	—	—	—	2.0	エア (n)	有 (p)	1.0	1.7	450	(p) 有 (4~5)
	41	—	6.0	—	—	—	—	—	2.0	エア (n)	有 (p)	1.0	1.8	500	(p) 有 (4~5)

Key: a) classification; b) the present invention; c) comparative example; d) plating bath composition; e) Misch metal; f) adhesion quantity on one side; g) cooling immediately after plating; h) presence or absence of spangle; i) temper rolling rate; j) chromate film quantity; k) corrosion resistance; l) red-rust formation time; m) presence or absence of pinholes (number of red-rust spots); n) air; o) water; p) present; q) absent.

As seen in the foregoing, since the products produced according to the present invention exhibited excellent pitting corrosion resistance in a salt-water ambience, they can be used for anti-salt-damage components used in the lower section of automobiles.

In addition, they had excellent workability and exhibited excellent corrosion resistance and wet corrosion resistance in processed sections as well as excellent heat resistance; therefore,

they can be applied to automotive mufflers and alcohol-based fuel tanks.

The products in which Sb is further added had improved chemical-conversion-coating properties and did not form pinholes even if the coating weight was light. This fact, together with the corrosion resistance of the plated layer, makes the invention products applicable to materials for steel sheets having high corrosion-resistant surface finish.